

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)[Search Forms](#)[Search Results](#)[Help](#)[User Searches](#)[Preferences](#)[Logout](#)

Hit: Entry 16 of 43

File: DWPI

Jun 13, 2000

DERWENT-ACC-NO: 2000-485392

DERWENT-WEEK: 200043

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Substituted silica faujasite type zeolite frame for gas adsorption contains silica and alumina, and a part of aluminum is substituted by chromium, manganese, iron, cobalt and/or nickel

PATENT-ASSIGNEE: TOSOH CORP (TOYJ)

PRIORITY-DATA: 1998JP-0336849 (November 27, 1998)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 2000159518 A	June 13, 2000		006	C01B039/20

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP2000159518A	November 27, 1998	1998JP-0336849	

INT-CL (IPC): B01 D 53/02; B01 J 20/18; C01 B 39/20

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000159518A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The silica faujasite type zeolite frame contains silica and alumina in the molar ratio of 1.9-2.1. A part of aluminum in the silica faujasite type zeolite frame is substituted by chromium, manganese, iron, cobalt and/or nickel. The zeolite frame has faujasite single phase structure which is determined by X-ray diffraction method.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the manufacture of substituted silica faujasite type zeolite frame which involves heat treating the silica faujasite type zeolite frame with the mixture containing Cr, Mn, Fe, Co and/or Ni.

USE - For separating gas (claimed) such as nitrogen from mixed gas of oxygen and nitrogen. The gas is separated by ion exchange of lithium ion. The lithium exchange rate is 75-100%, preferably 75-88%.

ADVANTAGE - The manufacture of substituted silica faujasite type zeolite frame with excellent gas adsorption property is enabled.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000159518A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: E36 E37 J01

CPI-CODES: E11-Q01; E31-D02; E31-H; J01-E03C; N02-A; N02-B; N02-C; N03-D01; N03-E;
N06-A;

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-159518
(P2000-159518A)

(43)公開日 平成12年6月13日(2000.6.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 1 B 39/20		C 0 1 B 39/20	4 D 0 1 2
B 0 1 D 53/02		B 0 1 D 53/02	Z 4 G 0 6 6
B 0 1 J 20/18		B 0 1 J 20/18	D 4 G 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-336849
(22)出願日 平成10年11月27日(1998.11.27)

(71)出願人 000003300
東ソー株式会社
山口県新南陽市開成町4560番地
(72)発明者 船越 肇
山口県新南陽市政所4丁目10番3-314号
(72)発明者 吉田 智
山口県新南陽市政所4丁目6番2-203号
(72)発明者 平野 茂
山口県新南陽市政所4丁目10番3-203号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 骨格置換低シリカフォージャサイト型ゼオライトおよびその製造方法並びにリチウム交換したガス分離用骨格置換低シリカフォージャサイト型ゼオライト

(57)【要約】 (修正有)

【課題】吸着分離剤として好適な、骨格を形成するAl原子の一部がCr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の原子で置換されLSXを提供することにあり、また、当該LSXをリチウム交換したガス分離用骨格置換低シリカフォージャサイト型ゼオライトを提供する。

【解決手段】SiO₂/Al₂O₃モル比が1.9~2.1の低シリカフォージャサイト型ゼオライト骨格を形成するAl原子の一部が、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の原子で置換され、X線回折法においてフォージャサイト単相構造であることを特徴とする骨格置換低シリカフォージャサイト型ゼオライト、及び、X線回折法においてフォージャサイト単相であるSiO₂/Al₂O₃モル比が1.9~2.1の低シリカフォージャサイト型ゼオライトと、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の化合物との混合物を熱処理することによる製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.9～2.1の低シリカフォージャサイト型ゼオライト骨格を形成するAl原子の一部が、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の原子で置換され、X線回折法においてフォージャサイト単相構造であることを特徴とする骨格置換低シリカフォージャサイト型ゼオライト。

【請求項2】X線回折法においてフォージャサイト単相である $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.9～2.1の低シリカフォージャサイト型ゼオライトと、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の化合物との混合物を熱処理することを特徴とする請求項1記載の骨格置換低シリカフォージャサイト型ゼオライトの製造方法。

【請求項3】 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.9～2.1の低シリカフォージャサイト型ゼオライトをアルミネートを含む溶液とシリケートを含む溶液を混合し、ゲル化し、その後、熱成、結晶化を行うことにより製造する方法において、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の化合物を結晶化終了までに加えることにより、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.9～2.1の低シリカフォージャサイト型ゼオライトと、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の化合物との混合物を調製し、熱処理することを特徴とする、請求項2に記載の骨格置換低シリカフォージャサイト型ゼオライトの製造方法。

【請求項4】請求項1記載の骨格置換低シリカフォージャサイト型ゼオライトをリチウムイオンでイオン交換し、リチウム交換率が75%以上100%以下としたリチウム交換したガス分離用骨格置換低シリカフォージャサイト型ゼオライト。

【請求項5】請求項4記載のリチウム交換したガス分離用骨格置換低シリカフォージャサイト型ゼオライトにおいて、リチウム交換率が75%以上88%未満であることを特徴とするリチウム交換したガス分離用骨格置換低シリカフォージャサイト型ゼオライト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、骨格を形成するAl原子の一部が異種原子に置換された従来にない新規な低シリカフォージャサイト型ゼオライトおよびその製造方法ならびにそのゼオライトをリチウム交換したガス分離用骨格置換低シリカフォージャサイト型ゼオライトに関する。

【0002】この骨格置換低シリカフォージャサイト型ゼオライトは、優れたガス吸着性能、特に窒素吸着性能に優れ、酸素と窒素の混合ガスから吸着法によって酸素を分離濃縮するゼオライト吸着分離剤として極めて優れた性能を有する。

【0003】

【従来の技術】ゼオライトの骨格を形成するAlまたはSiを他の元素で置換することが可能であることは公知である。例えば、富永博夫編「ゼオライトの化学と応用」1987年講談社発行96～97頁には、Be、B、Ga、Cr、Fe、Ge、Ti、P等の原子はゼオライトの骨格を形成するAlまたはSiを一部置換することが可能であると開示されている。

【0004】ゼオライトは触媒の原料として用いられており、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が高いゼオライトにおいて、その触媒特性を改良するためにAlまたはSiを他の元素で置換することが行われている。

【0005】例えば、特開昭57-196719号公報には、Al原子の一部または全部が3価の遷移金属原子で置換された、 $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{M}_2\text{O}_3)$ モル比が5以上の結晶性シリケートの合成方法が開示されており、これをメタノールからの芳香族炭化水素合成等の添加反応に用いた場合、活性、選択性が高いことが開示されている。

【0006】特開昭62-275017号公報では、Al原子の一部をFe原子に置換したフェリエライト型結晶構造を有する $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ モル比が10～40のフェロアルミノシリケートが開示されており、これをメタノールの添加反応の触媒に用いた場合、炭素数3の炭化水素の選択率が高いことが開示されている。

【0007】特開平4-240113号公報では、Al原子の一部を鉄族またはチタン族に置換したフォージャサイト型結晶構造を有する $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{M}_n\text{O}_n)$ モル比が4～8の一般にY型ゼオライトと呼ばれる金属含有ゼオライトが開示されており、芳香族炭化水素のアルキル化触媒として優れていることが開示されている。

【0008】ゼオライトは吸着分離剤の原料としても用いられており、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が2.0のA型ゼオライトや、フォージャサイト型ゼオライトのなかでも $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が2.5前後のX型ゼオライト等が用いられている。

【0009】また、フォージャサイト型ゼオライトのなかでも $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が最も低い、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.9～2.1の低シリカフォージャサイト型ゼオライト（以下、「LSX」という）は極めて優れた吸着分離剤の原料となることが知られている。

【0010】しかし、LSXは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比がA型ゼオライトやソーダライト等と同じ組成であるため、特殊な合成方法を採用する必要がある、純粋なLSXを工業的に合成することは困難であると考えられていた。

【0011】例えば、特開昭53-8400号公報にはナトリウム、カリウム、アルミネート、及びシリケート

10

20

30

40

50

を含む混合物を50℃以下の温度で結晶化するか、あるいは50℃以下の温度で15時間から72時間と極めて長い時間熱成し、ついで60～100℃の温度範囲で結晶化する方法が開示されている。

【0012】また、特公平5-25527号公報には、ナトリウム、カリウム、アルミネートを含む混合物とシリケートを含む混合物を4～12℃という低温で混合、ゲル化し、次いでこのゲルを36℃で48時間熱成した後、70℃に昇温し結晶化する方法が開示されており、最終混合における冷却及び過大な機械的エネルギー発生

の回避が重要であると明示されている。
【0013】LSXの製造は、ナトリウム、カリウム、アルミネートを及びシリケートを含む溶液を低温で混合し、ゲル化させた後は、静置状態で長時間熱成し、さらに静置状態で結晶化温度まで昇温・結晶化することが必須であると考えられてきた。しかし、原料を低温まで冷却することは工業的に不利であり、さらに、ゲルは伝熱特性が極めて悪いために、大規模での合成においては静置状態で温度の均一化に非常に長時間を必要とするという困難さがあった。

【0014】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行い、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.9～2.1の低シリカフォージャサイト型ゼオライトをアルミネートを含む溶液とシリケートを含む溶液を混合し、ゲル化し、その後、熱成、結晶化を行うことにより、工業的にスケールアップが容易で、しかも高純度なLSXを合成できることを以前に見出していた。

【0015】しかし、一般に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が低いA型やX型で代表されるゼオライトは、骨格を形成するAlを他の元素で置換することは比較的困難であり、特にLSXに至っては骨格を形成するAlを他の原子で置換したものは知られていなかった。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記記載の背景において、吸着分離剤として好適な、骨格を形成するAl原子の一部がCr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の原子で置換されLSXを提供することにある、また、当該LSXをリチウム交換したガス分離用骨格置換低シリカフォージャサイト型ゼオライトを提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、吸着分離剤として好適なLSXの特性を更に改良すべく鋭意検討を重ねた結果、LSXを、LSX骨格を形成するAl原子の一部が、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の原子で置換され、X線回折法においてフォージャサイト単相であることを特徴とする、骨格置換低シリカフォージャサイト型ゼオライトとすることにより、従来のLSXと比較し、更に吸着分離剤としての特性を向上させることができることを見だし、

さらに、骨格置換低シリカフォージャサイト型ゼオライトを効率よく合成する方法を見だし本発明を完成するに至った。

【0018】なお、低シリカフォージャサイト型ゼオライト(LSX)の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は理論的には2.0であるが、化学組成分析の測定上の誤差等を考慮した場合、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.9～2.1であればLSXと考えられることは明かである。

【0019】以下、本発明について詳細に説明する。

【0020】本発明における第1の発明は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.9～2.1の低シリカフォージャサイト型ゼオライト骨格を形成するAl原子の一部が、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の原子で置換され、X線回折法においてフォージャサイト単相構造であることを特徴とする骨格置換低シリカフォージャサイト型ゼオライトに関する。

【0021】圧カスイング吸着分離による酸素の製造方法(酸素PSA法)では一般に、吸着剤を充填した塔を2つまたは3つ準備し、塔に空気を流し吸着剤に窒素ガスを吸着させ酸素ガスを得る工程と、窒素を吸着した吸着剤から減圧により窒素を除去し吸着剤を再生する工程を交互に行い連続的に酸素ガスを製造する。しかし、塔に空気を流し吸着剤に窒素ガスを吸着させ酸素ガスを得る工程において、吸着剤は酸素ガスも一部吸着してしまい、吸着された酸素ガスは再生工程で窒素ガスとともに除去され、空気中に含まれる全ての酸素ガスを取り出すことは酸素PSA法では不可能である。

【0022】従って、吸着剤に求められる性能は単に窒素の吸着量が多いだけでなく、酸素の吸着量が少ないことである。一般に吸着剤の性能は窒素吸着量と酸素吸着量で表現され、窒素吸着量が多く酸素吸着量が少ないほど優れた吸着剤と考えられる。

【0023】本発明者らはLSXの性能を向上すべく検討を行った結果、LSXとCr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の化合物との混合物において、これらの原子が単なる付着物としてLSXと混在している場合、窒素吸着量及び酸素吸着量はこれらの化合物の存在量に比例して低下するのに対し、驚くべきことに、これらの混合物を熱処理することにより、窒素吸着量は同じか増加するのに対し、酸素吸着量が減少することを見だし本発明に至った。

【0024】すなわち、熱処理により骨格を形成するAl原子の一部がCr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の原子と置換され、原因は不明であるが、この様な骨格中のAlが置換したLSXが、これまで知られていたLSXと比較して更に吸着性能が向上する現象を見だし本発明に至った。

【0025】骨格置換シリカフォージャサイト型ゼオライトはX線回折法においてフォージャサイト単相構造であることも重要である。骨格置換を無理に行おうとして

フォージサイト骨格が破壊された場合、窒素吸着量が低下するため、本発明の主旨、すなわち、吸着分離剤として好適なLSXの特性を更に改良という目的から外れるためである。

【0026】本発明における第2の発明は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.9~2.1の低シリカフォージサイト型ゼオライトと、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の化合物との混合物を熱処理することによる骨格置換低シリカフォージサイト型ゼオライトの製造方法である。

【0027】Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の化合物としては、特に限定されず、これらの元素の水酸化物、酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩等を例示することができる。

【0028】LSXと上記化合物の混合方法としては、例えばLSXと上記化合物をボールミル等の混合器を用いて混合してもよい。また、上記化合物の水溶性塩を水に溶解し、LSXと接触させLSXに残存しているアルカリ分と反応させ、水酸化物としてLSX表面にこれらの元素を沈着させ、過剰のイオンを水洗して取り除く方法を用いてもよい。

【0029】熱処理温度は、500℃以上700℃未満であることが好ましく、更に好ましくは550℃から650℃の範囲を例示することができる。熱処理温度が低い場合、LSX骨格のAl原子とCr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の原子の置換反応が生じず、また、熱処理温度が高すぎる場合は、フォージサイト骨格そのものの崩壊が生じるためである。

【0030】熱処理時間は、特に限定されないが、0.5時間から10時間程度を例示することができる。熱処理温度が短すぎると置換反応が不十分であり、長すぎた場合、生産性が低下するだけでなく、フォージサイト骨格そのものの崩壊が生じる可能性がある。

【0031】また、熱処理中における雰囲気も非常に重要であり、熱処理中の水蒸気分圧は可能な限り下げることが必要である。熱処理中の水蒸気分圧が高い場合、LSX骨格の崩壊が生じるためである。

【0032】LSXは結晶水を持っているため、混合物をるつば等の容器にいれ加熱した場合、LSXの結晶水が脱離し、熱処理中の水蒸気分圧が上昇しLSX骨格の崩壊が生じる。好ましい熱処理の方法としては、例えば、乾燥空気等を流しながらロータリーキルンを用いる方法や、混合物を塔に充填し乾燥した空気を所要温度に加熱し送り込む方法を例示することができる。

【0033】また、本発明者らは、骨格置換LSXを製造するために鋭意検討した結果、LSXを合成し、その後、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の化合物と混合し熱処理を行うよりも、LSXの合成時、すなわち、アルミネートを含む溶液とシ

リケートを含む溶液を混合し、ゲル化し、その後、熱成、結晶化を行うことによりLSXを合成する方法において、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の化合物を結晶化終了までに加えることにより、LSXと、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の化合物との均一な混合物が調製でき、これを熱処理することにより、骨格置換LSXを容易に製造できることを見いだした。

【0034】Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の化合物を加える時期としては結晶化終了までであればいつ加えてもよいが、アルミネートを含む溶液とシリケートを含む溶液を混合してゲル化を行う前、すなわち、アルミネートを含む溶液あるいはシリケートを含む溶液のどちらかに加える方が好ましい。

【0035】加えるCr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の化合物としては、特に限定されず、これらの元素の水酸化物、酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩等を例示することができる。

【0036】これらの化合物が塩化物、硫酸塩、硝酸塩等の水溶性の塩であれば水に溶解して加える方が好ましい。LSXの合成は常にアルカリ領域で行われているため、水溶性の塩を加えたときは、これらの化合物が微細な水酸化物として沈澱するため均一な混合物が得られやすいためである。なお、化合物が塩化物であれば塩素イオンが、硫酸塩であれば硫酸イオンが、硝酸塩であれば硝酸イオン等が生成しアルカリ濃度が変動するのでこれらの塩を添加する場合、あらかじめLSX合成時のアルカリ濃度を調整しておくことが好ましい。

【0037】最も好ましい化合物は、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の水溶性の化合物を水に溶解し、水酸化ナトリウム等のアルカリを加え、ゲル状の水酸化物を合成し、水洗を行い余分な塩を除去した水酸化物である。なぜならばこのような水酸化物は微細なため均一な混合物が得られやすく、また、対イオンがないためにpH等が変動せず、生成するLSX純度の低下の可能性がないためである。

【0038】Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の化合物の添加量は特に限定されないが、理論的に生成するLSXの骨格を形成するAl原子の量に対しこれらの原子の量が0.01~20mol%となるようにすることが好ましい。添加した化合物はその後の熱処理により一部LSXの骨格を形成するAl原子と置換するが、添加した全ての原子がAlと置換するわけではなく、残りは酸化物等として存在する。酸化物等として存在するものは吸着性能を実質的には有しないために、これらの原子の添加量が20%を越えた場合、見かけ上の窒素吸着量が低下する。また、添加する量が0.01%未満であると吸着性能の向上が不十分である。

【0039】一般にハイシリカゼオライトの場合、ハイシリカゼオライトの結晶化終了までに骨格置換を行う成分を加えることにより、骨格置換ゼオライト比較的容易に合成することが可能である。しかし、LSXの場合、結晶化終了までに骨格置換を行う成分を加えても骨格置換LSXを合成することは極めて困難であり、得られるものはLSXと骨格置換を行う成分との混合物である。

【0040】以上のようにして、製造したLSXとCr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の化合物との混合物を、ろ過、洗浄し、乾燥する。ろ過、洗浄、乾燥の方法としては公知の方法を用いることができる。

【0041】乾燥後の粉末は、Na-K型のLSXとCr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の化合物との混合物である。この混合物は単にLSXと化合物が混ざりあったものや、LSXの表面に化合物が付着しているだけではなく、LSXの一次粒子内部にも化合物が取り込まれており、極めて高分散にかつ均一に混合された混合物である。この混合物を熱処理すると、通常の混合物を熱処理するよりも容易に骨格置換LSXを得ることができると考えられる。

【0042】次に本発明の骨格置換LSXを用いたイオン交換体および用途に関して説明する。

【0043】合成終了後のLSXはNa-K型である。これを原料に吸着分離剤を製造する場合、Li型にイオン交換することが吸着性能すなわち窒素吸着量を増加させ、酸素吸着量を減少させるので最も好ましい。

【0044】本発明において、Li型の骨格置換LSXをえるためには、LSXとCr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の化合物との混合物をあらかじめイオン交換し、Li型LSXとCr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の化合物との混合物を調製し、その後熱処理を行ってLi型骨格置換LSXを調製してもよいし、Na-K型のLSXとCr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれた少なくとも1種以上の化合物との混合物に熱処理を行いNa-K型骨格置換LSXを調製しその後イオン交換を行ってもよい。本発明の骨格置換LSXは、従来のLSXと異なるがイオン交換の方法としては特に限定されず、従来より知られている方法を用いることができる。

【0045】このときのLi交換率は $Li / (Li + Na + K)$ で求めることができ、本発明における骨格置換LSXのリチウム交換率は75%以上100%まで、あるいは75%以上88%未満までが好ましい。リチウム交換率は高ければ高いほど吸着性能は高くなるが、リチウムが高価であるため製造コストも高くなる。従ってLiイオン交換率は、吸着剤として求める性能と価格の両方の点より、最適値を判断することができる。

【0046】本発明の骨格置換LSXを母ゼオライトとして用いた、リチウム型骨格置換LSXをPSA法によ

る酸素製造における吸着剤として用いた場合、窒素吸着量はLi型LSXとほぼ同等か若干高い程度であるが、酸素の吸着量がLi型LSXと比較して少ないために、優れた吸着剤となる。

【0047】

【実施例】以下、実施例において本発明をさらに詳細に説明する。しかし、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。尚、実施例における各測定方法は以下の通りである。

【0048】(1) 化学組成の測定方法

試料を硝酸とフッ酸を用い溶解した後、ICP発光分析装置(パーキンエルマー社製、型式: optima 3000)を用い、Na、K、Al、Si、Feを測定し、これらをそれぞれ、 Na_2O 、 K_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 に換算して求めた。

【0049】(2) 結晶構造の測定方法

X線回折装置(マックスサイエンス社製、型式: MXP-3)を用い測定した。

【0050】(3) 水分平衡吸着量の測定方法

100℃で乾燥した粉末を相対湿度80%のデシケータ中で16時間以上放置し、900℃1時間強熱し測定した。すなわち、水分吸着後の重量を X_1 、これを900℃1時間強熱した後の重量を X_2 とし、水分平衡吸着量(%)は以下の式より求めた。

【0051】水分平衡吸着量(%) = $\{(X_1 - X_2) / X_2\} \times 100$

(4) Li型LSXへのイオン交換方法

水酸化リチウムを加えpH=12に調製した3mol/リットルの塩化ナトリウム水溶液を、LSX1mol当たり塩化リチウムが5molとなるように加え、バッチ式で70℃でイオン交換した。この操作を目的のリチウム交換率になるまで行った。

【0052】(5) 窒素および酸素吸着量の測定

約500mgの試料を秤量し、カーン式電子天秤を用いて測定した。前処理条件として、0.001mmHgの圧力下、350℃で2時間活性化を行った。各ガスの吸着量は、1気圧25℃において測定した。

【0053】実施例1

硫酸鉄n水和物(assay 70%) 28.2gを純水300mlに溶解し、これに48%水酸化ナトリウム溶液100gを添加し、ゲル状の水酸化鉄の沈澱を作った。このゲル状の水酸化鉄をろ過、水洗し、硫酸イオンおよびナトリウムイオンを除去した。ろ過、水洗後のゲル状の水酸化鉄は水を含んだ状態で126gで鉄の重量は Fe_2O_3 として7.9gであった。

【0054】これを内容積3リットルのステンレス製反応容器に入れ、さらにケイ酸ナトリウム水溶液($Na_2O=3.8$ 重量%、 $SiO_2=12.6$ 重量%) 917g、水623g、水酸化ナトリウム(純度99%) 23.1g、工業用水酸化カリウム水溶液(純度48%) 44

6gを入れ250rpmで撹拌しながらウォーターバスを用い40℃に保った。この溶液に40℃に保ったアルミン酸ナトリウム水溶液($\text{Na}_2\text{O}=20.0$ 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3=22.5$ 重量%)458gを1分かけて投入した。投入直後よりゲル化が始まった。投入終了直前、ゲル全体の粘度は上昇し、反応容器上部でスラリーの部分的な停滞が生じたものの約3分後には全体が均一に流動化した。スラリー全体が均一に流動化した時点でLSX粉末(強熱減少量22.5%)0.36gを少量の水に分散し添加した。このとき加えたLSXの量は、生成するLSXに対し0.1重量%である。添加終了後のスラリーの組成は、 $5.01\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.96\text{K}_2\text{O} \cdot 1.92\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.05\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 118\text{H}_2\text{O}$ である。このまま250rpmで撹拌を継続し、40℃で6時間熟成を行った。熟成後、撹拌を継続しながら1時間かけて70℃に昇温した。昇温後、撹拌を停止し、70℃で8時間結晶化を行った。得られたLSX粉末と水酸化鉄との混合物をろ過し、純水で十分に洗浄した後、70℃で1晩乾燥した。

【0055】得られたLSX粉末と水酸化鉄との混合物は目視観察の結果、全体が薄い茶色であり部分的に水酸化鉄が濃縮されたような色むらは見られずは極めて均一に混合されたLSXと水酸化鉄の混合物であった。X線回折の結果はフォージサイト型ゼオライト単相であり、また組成分析の結果、このものの化学組成は $0.72\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.28\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.06\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2.0\text{SiO}_2$ であり、水分平衡吸着量は33.6%であった。

【0056】得られたLSX粉末と水酸化鉄との混合物をLi型へのイオン交換操作を5回行いイオン交換を行った。このときのLiイオン交換率は99%であった。イオン交換後の粉末を1~2mmにプレス成形で整粒し、石英管に充填し、600℃に熱した乾燥空気を0.1m/秒の線速で2h流通させることにより熱処理を行い、Al原子の一部をFe原子で置換した、Li型骨格置換LSXとした。

【0057】熱処理後のX線回折の結果はフォージサイト型ゼオライト単相構造であった。

【0058】Li型骨格置換LSXの窒素および酸素吸着量を測定したところ、窒素吸着量は28.7Ncc/g、酸素吸着量は4.0Ncc/gであった。

【0059】比較例1

600℃の熱処理を行わない以外は実施例1と同じ操作を行った。

【0060】Li型LSXと水酸化鉄の混合物の窒素および酸素吸着量を測定したところ、窒素吸着量は29.1Ncc/g、酸素吸着量は4.3Ncc/gであった。

【0061】比較例2

水酸化鉄を添加せずに実施例1と同様の操作を行い通常のLSXを合成した。合成したLSXを実施例1と同じ操作を行いLiイオン交換率99%のLSXとし、窒素および酸素吸着量を測定したところ、窒素吸着量は30.1Ncc/g、酸素吸着量は4.5Ncc/gであった。

【0062】実施例1では比較例2と比べ窒素吸着量が約5%低下しているが、これは骨格置換しなかった鉄が存在するためと推定でき、一方酸素吸着量は20%と大きく低下しており、総合的な吸着特性は明らかに向上している。また、実施例1と比較例1をくらべた場合、窒素吸着量はほとんど差がないのに対し、酸素吸着量のみが低下している。これらのことより、実施例1において、鉄化合物が単なる混合物として存在しているのではなく、Fe原子が骨格内のAl原子と置換することにより性能向上を果たしていると判断される。

【0063】

【発明の効果】本発明によれば、従来技術では知られていなかった骨格置換LSXを合成することができる。この骨格置換LSXをLi交換して吸着分離剤とした場合、これまで最も吸着分離特性がよいと考えられてきたLi型LSXよりも特性が優れた吸着剤を製造することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D012 BA02

4G066 AA25B AA26B AA27B AA61B
AA62B BA31 BA36 CA27
DA03 FA05 FA12 FA21 FA37
GA14
4G073 BA03 BA28 BA32 BA36 BA40
BA44 CZ03 DZ02 FD23 FE04
UA06